

# $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> セラミックスにおける導電スイッチングの メモリー状態

宮 本 正 章\*

## Memory States of Conductance Switching in $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics

By Masaaki Miyamoto\*

**Synopsis:** The curves of  $\log_{10} R$  v. s.  $1/T$  for the stable “on-state” and “off-state” of memory switching device prepared from sintered  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics have been obtained. The resistance of “on-state memory” shows ohmic characteristic at temperatures between 77°K and 500°K. Abrupt change at about 120°K observed in the curve of  $\log_{10} R$  v. s.  $1/T$  for the “on-state memory” suggests the existence of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> inclusion whose order-disorder transition (Verwey transition) occurs at 119.4°K. The resistance of “on-state” memory becomes non-ohmic at about 500°K. The non-ohmic properties of resistance responds sensitively to changes in oxygen pressure at temperatures between  $0.25T_m$  and  $0.5T_m$  ( $T_m$  = m. p. of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in °K). The resistance change of memory states results from the surface effects. It has been concluded that the mechanisms of memory switching of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> have strong correlation to the structural defects at the surface.

**要旨:**  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 焼結多結晶体によるメモリースイッチング素子の“オン状態”, “オフ状態”の  $\log R-1/T$  特性を測定した。“オン状態メモリー”の抵抗は 77°K から 500°K の温度でオーミックであり, “オン状態メモリー”について  $\log R-1/T$  特性を測定すると 120°K 付近において抵抗値の急変がみられた。このことは, 119.4°K において規則-不規則転移 (Verwey 転移) が起こる Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の存在を示すものである。“オン状態メモリー”の抵抗は 500°K 付近からノンオーミックとなる。抵抗のノンオーミックな特性は, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の融点を  $T_m$  とすると  $0.25T_m$  から  $0.5T_m$  の温度において, 酸素分圧の変化に敏感に応答する。メモリー状態の抵抗変化は表面過程の結果である。 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のメモリースイッチング機構は, 表面における構造欠陥と強い相関性をもっているものと結論される。

### 1. は し が き

従来, 半導体電子部品として用いられるセラミックス (焼結多結晶体) は, そのほとんどが受動部品として扱われてきている。しかしながら能動部品の大半を占める半導体単結晶に比べて, 製造上の利点や高温における安定性等多くのすぐれた点をもつセラミックスの能動部品への進出が望まれてきている。同様な見方から, アモルファス半導体が注目を集め, 現在では理論, 実験の両分野において急速な発展を見せており, すでに実用化の段階に入っているといえる。これに対しセラミックスにおいては負性抵抗に関する多くの報告がなされて来たものの, サーミスタ, バリスタ等を別にすれば実用化にはいま一步という段階にある。またセラミックスは, その構造上の複雑さと取扱われる材料の多様性のために電気物

性に関する統一的な理論の確立は大幅に遅れているのが現状である。今後, 理論, 実験の発展によってセラミックスの構造上の複雑さや材料の多様性が生かされれば, 非常にすぐれた能動部品が生まれるものと期待される。セラミックスの負性抵抗現象に関する報告は, 1960年代の初頭から多くなされはじめ, 大部分のものは遷移金属酸化物を扱っており, その応用についても種々考えられて来ている<sup>1)</sup>。筆者は  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に添加物を加えたセラミックスに, アモルファス半導体に良く似た負性抵抗, 導電スイッチング現象が得られることを見出し, ついでこれらの現象が無添加の  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> において得られることを確かめ報告して来たが<sup>2)-4)</sup>, その製造上の利点とはうらはらに, 機構の解明には多くの困難な問題をかかえている。

本論文では, セラミックスにおけるメモリースイッチング現象の機構を調べる一助として,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 素子の示す二つの安定なメモリー, すなわち低抵抗 (on) と高低

\* 電気工学科講師

Lecturer, Electrical Engineering Division

抗 (off) の各状態について主として抵抗の静的測定を行い、メモリーの生因、可逆性について一通りの知見を得たので報告する。第一に低抵抗状態は Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> による導電路形成の結果であることが明らかとなり、第二にこの導電路は短時間に温度及び酸素分圧の影響を受けて高抵抗状態になることが解った。したがって  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のメモリースwitchingの二つの安定なメモリー状態の可逆性を説明する要因として表面効果が重要な役割を演ずることになる。

## 2. 負性抵抗

### 2-1 負性抵抗の分類と $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の負性抵抗, メモリースwitching

アモルファス半導体について Fritzsche<sup>5)</sup> はその V-I 特性から電流制御形負性抵抗特性を4種類に分類している。それらは Fig. 1 のように a) 負性抵抗, b) スwitching, c) メモリーを伴う負性抵抗, d) メモリーを伴うスswitching, となっており, セラミックスの負性抵抗も多くは電流制御形でこの分類にあてはまる。 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

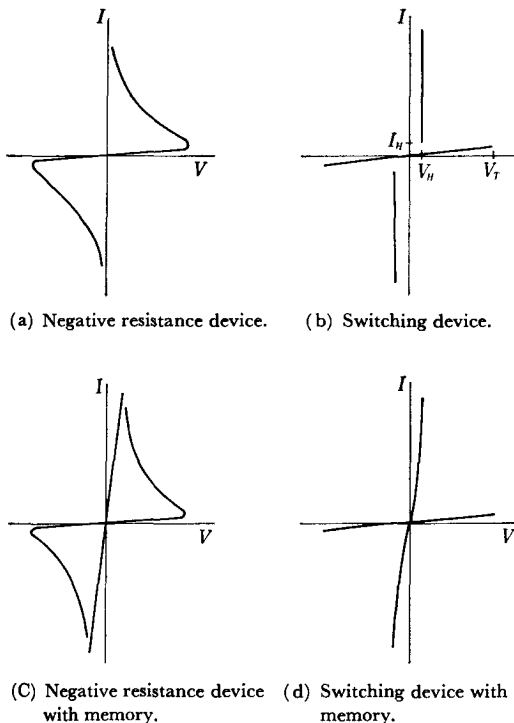


Fig. 1. Classification of current-controlled breakdown characteristics.

セラミックスでは, Fig. 2 に示すように分類 c), d) に相当する負性抵抗, スwitching特性が得られる。電源の極性について対称であり, はじめ off 状態にある試料

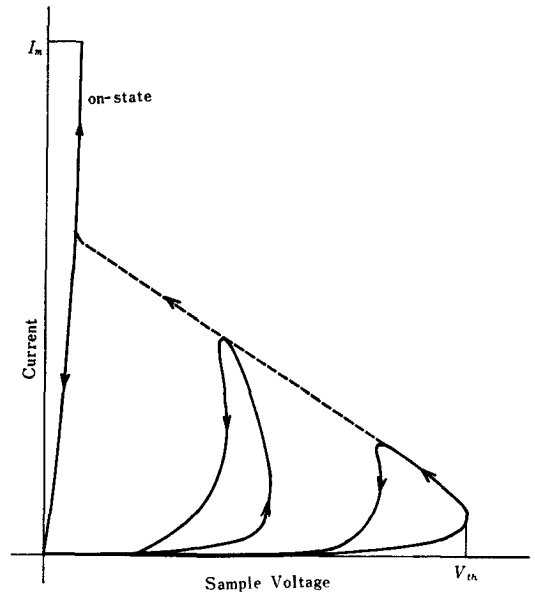


Fig. 2. I-V characteristic of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sample for sinusoidal voltage.

の電圧がしきい電圧  $V_{th}$  を越えると回路の負荷抵抗線に沿って on 状態にスitchする。添加物を加えた試料では完全に on 状態にスitchせず図のようにヒステリシスを示す場合がある。また制限電流の大きさによって  $V_{th}$  が変わり, それに伴ってヒステリシスの形も変わることが多い。無添加の  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> セラミックスではヒステリシスはあまり見られない。on 状態にスitchするとその状態がメモリーされる。直流または 50Hz の交流を通電し, 最大電流を維持している間は on 状態であり電流を急断すると on 状態が不揮発的にメモリーされ, 電流を徐々に減少すると off 状態となる。

### 2-2 負性抵抗及びスitching素子のメモリーについて

負性抵抗及びスitching素子が, Fig. 1 の c), d) に属するメモリーを示す場合には何らかの構造上の変化を伴う必要がある<sup>5)</sup>。したがって, この様な特性を示す材料に対して常にその構造上の対応が興味の対象となってくる。電流制御形微分負性抵抗を示す素子では, その特性が試料の微細構造にもとずくジャンクションやコンタクトによるものでなく真のバルク特性である場合には, 理論的に電流フィラメントの形成を伴うことになる<sup>6)</sup>。実際多くの負性抵抗素子において, 電流フィラメントや導電路が出来ていることが報告されている。Gibbons 等<sup>7)</sup> は NiO 薄膜のメモリースwitchingについて詳細な実験を行い, on 状態のメモリーが通電による局部加熱によって出来た Ni 金属のフィラメントであり, スイ

ッチングの作用は金属フィラメントの形成と破壊であると結論した。off 状態の抵抗は  $50M\Omega$  であり, on 状態は  $200\Omega$  程になり 金属的な 正の抵抗温度係数を示すことが調べられた。同様な考え方は Cook<sup>9)</sup> の  $Cu_2O$  単結晶での実験報告にも見られる。この場合にはスイッチング前の微小電流によるジュール加熱を考え, フィラメントの熱容量と熱伝導による損失を計算した結果, 温度上昇は  $Cu_2O$  が空気中に金属銅に分解しうる  $1000^\circ C$  まで達するという計算結果から推論している。また Bullock<sup>9), 10)</sup> は Si を添加した YIG 単結晶において, 筆者の場合と非常に良く似たメモリースwitchingを報告している。フィラメントの形成は明らかであるがその組成は明らかにされていない。Si-YIG は  $Y^{3+}_2Fe^{3+}_2Fe^{3+}_2Si^{4+}_2O_{12}$  の組成をしていることから,  $Fe_3O_4$  のフィラメントを考えて低温における on 状態メモリーの抵抗測定を試みたところ,  $Fe_3O_4$  であるという証拠は得られなかった。アモルファス半導体でも Pearson 等<sup>11)</sup> は金属フィラメントを報告しているが, この場合には電極金属が電極間にブリッジを形成したとしている。Willmsen 等<sup>12)</sup> は  $SiO_2$  薄膜を n 型, p 型の Si 上にそれぞれ熱的に成長させ, Al を電極とした素子を調べその整流性の有無から, フィラメントは Al 金属が拡散した結果導電性を得たものであると結論した。このように on 状態のメモリーが金属フィラメントであるという報告は多いが Zarabi 等<sup>13)</sup> は  $CuO$  を主とする銅酸化物において, 金属フィラメントが存在しなくても on 状態のメモリーが生ずることを調べた。金属フィラメントはスイッチング時に高温になるため二次的に生じたもので, スwitchingは純粹に熱電子的なプロセスであるとしている。以上負性抵抗及びスイッチング素子のメモリーについての研究を酸化物中心に概観した。筆者の扱う  $\alpha Fe_2O_3$  の場合も明らかに母体と構造的に異なった導電路が形成されているので, 他の場合同様メモリーに対して導電路をまず調べなければならない。

### 3. 試料準備

#### 3-1 $\alpha Fe_2O_3, Fe_3O_4$ 焼結体

$\alpha Fe_2O_3$  は高純度化学製, 純度 3n の粉末を用い直径 10mm, 厚さ 1~2mm の形に  $1t/cm^2$  の圧力でプレス成型し, 空气中で  $1150^\circ C \sim 1300^\circ C$  にて 2 時間で焼成した。温度上昇, 下降については  $200^\circ C/hr$  を標準とした。添加物を加える場合には湿式メノウ乳鉢混合, あるいはボールミル混合してから同様に作成する。焼結条件によって電気的特性が変わることが予想されるため, 試料は焼結ロット毎に外観, 密度, 電気抵抗をチェックし, ロット毎のパラツキを最小となるよう考慮した。 $Fe_3O_4$  は

高純度化学製, 3n の粉末を上記  $\alpha Fe_2O_3$  と同様に成型し, 窒素中,  $1300^\circ C$  2 時間で焼成した。温度上昇, 下降は  $200^\circ C/hr$  で行い室温まで冷却後空気中に取り出した。 $\alpha Fe_2O_3, Fe_3O_4$  共に見掛け密度 90% 以上で, X 線回折によりそれぞれ単相である事を確認した。

#### 3-2 負性抵抗, スwitching素子の作成

焼結した  $\alpha Fe_2O_3$  を #800~#3000 のコランダム粉末によって研摩成型し, Fig. 3 a), b) のように電極を形成する。電極は通常銀ペーストを用い, 白金線を埋め込み  $700^\circ C$  で熱処理を行う。次に a), b) の試料共電極間に 500~1500V の電圧を, 電流を 100mA 以下に制限して印加しブレイクダウンさせる。その後電流制限した回路にて通電し, 安定な V-I 特性をオシロスコープで確認して素子とする。このブレイクダウン及び通電処理を以後, フォーミングと呼ぶ。フォーミング完了した試料は Fig. 2 の特性を示す。なお, 電極の違いによる特性上の差はほとんど無く, a) は顕微鏡観察用を主にした。

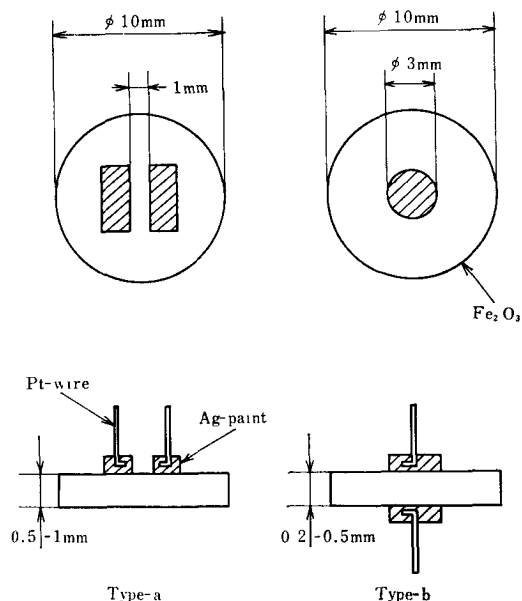


Fig. 3. Typical samples of  $\alpha Fe_2O_3$  memory switching device. Platinum wires are fixed to the electrodes with silver paint.

### 4. 実験及び結果

#### 4-1 導電路

フォーミング完了した試料は電極間に  $50 \sim 100\mu$  の太さの導電路が出来, 大電流通電中には発光が見られる。導電路は Photo 1 のような形状で, 母体とは外観上明らかに区別出来, この部分を削除すれば, 負性抵抗, スwitching特性は失われる。

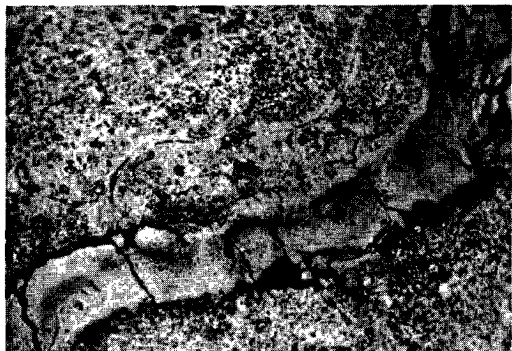


Photo. 1. Microscopic observation of the conductive path. ( $\times 200$ )

#### 4-1-a フォーミング条件 (導電路形成条件)

フォーミングは上下面の電極の場合 0.1~0.5mm の試料厚みのものまで可能であり、この限界は試料抵抗に依存する傾向がある。厚みのある試料の場合には 400~500°C に加熱すると完了する。片面電極の場合にも同様であるが、この場合には針状電極を移動すれば 10mm 以上の長い導電路を作ることが出来る。添加物を加えた試料では低抵抗のためにフォーミング不可能となる場合があるが、この場合には低温にすれば可能となり、77°K でもフォーミング完了するものがある。いずれにしても電極間に最適抵抗が存在するものと思われる。この傾向は、Lo<sup>(4)</sup>の実験でも見られている。五十嵐等<sup>(5)</sup>は、Ni-Zn, Cu-Zn 系フェライトにおける負性抵抗において、フォーミングに要する電界が試料の焼成温度によってかなり異なり、また導電路の状態がフォーミング時の通電電流と通電時間に依存すると述べている。 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では、焼成温度の問題は明確になっていないが、通電電流が大きくなると、また通電時間が長くなると、フェライト同様に導電路は太く成長する。次に導電路は、酸素中、窒素中、真空中、水素中でも出来ることが確かめられた。

#### 4-1-b 導電路の構造、組成

フォーミング前後の見掛け上の抵抗変化は 6 桁程であり見掛け抵抗値はフォーミング後に  $10^8\Omega$  となり、そのままメモリーとして保存しうる。更にこの低い抵抗は安定なオーミックな特性を示す。この状態に通電すると多少の非直線性を有する on 状態となる。さて導電路の示す特性は電極形状や電極の位置によって変わらないので、構造を観察する場合には Fig. 3 a) の形が適当である。導電路には Photo 1 に見られる様に電流路に直角に亀裂が入っているのが特徴である。この亀裂はフォーミング時の熱衝撃によって出来ると考えられ、フォーミング後の試料に大電流を繰り返し加えると数が増え、導電路は破壊する。導電路に通電すると on 状態では前に述べたよ

うに発光が見られ、色は橙赤で初めは必ず亀裂部分で発光し電流を増加すると発光が導電路全体に広がって行く。この発光は酸素、窒素、真空、水素の各雰囲気と同様に観測される。亀裂部分の発光は、ここに電界の集中が起こっていることを示している。しかし巨視的な見方をすると通電中の電位分布は導電路に沿って、ほぼ均等であり導電路の長さと同電圧中の抵抗、 $V_{th}$  は比例的な関係にある。同様な亀裂は前述のフェライトの他、ZnO-MgO-MnO 系セラミックスでも報告されている<sup>(15,16)</sup>。いずれの場合にも亀裂部分での局部的発光が見られている。筆者はこの亀裂がメモリースwitchingにおけるメモリーの可逆的な変化と重大なかかわりを持つものと考えている。この点については後でふれるとして、導電路の組成について調べた結果を述べる。導電路を on 状態メモリーに保ち、比較的小面積の結晶構造を反映する X 線バックラウエ法によって、母体と導電路について調べた。結果はどちらも  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相で母体との結晶性の差も確認することはできなかった。これは導電路の結晶構造が母体と異なるとすると、導電路の外観による径よりかなり細い部分に集中しているためと思われる。また導電路には電極金属がフォーミング時に熔け込み、あるいは飛散している可能性が考えられるので、特に電極金属元素を中心に導電路に直角方向に X 線マイクロアナライザーによる線分析を行った。その結果電極金属の偏在はないことが確認された。今井等<sup>(18)</sup>は ZnO-MgO-MnO 系材料による負性抵抗で、母体と導電路では元素分布が異なっていることをマイクロアナライザーで調べている。母体部分での分布は結晶粒構造単位による変化をしているが、導電路では粒構造単位の分布は消えて導電路の断面を中心に対称的な分布をしていると報告している。この元素分布の変化は、局部加熱によって母体の一部がメルトした証拠であると考えられ、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の場合も同様に母体のメルトを仮定すれば、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相が存在しているはずである。その他、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> についてフォーミング前後における熱電測定、帯磁率の温度特性も測ったが、明確な差は得られなかった。

#### 4-2 on 状態メモリーの log $R-1/T$ 特性 (高温)

導電路はオーミックな低抵抗に固定することが出来るが、この抵抗のオーミックな特性は大電流を流すと失われる。すなわち on 状態のメモリーに通常 1mA 程度の電流を流すと、V-I 特性は非直線性を示し、やがて高抵抗化する傾向がある。そこで熱効果の関与を調べるため、室温でオーミックな特性を保つ範囲の電流を通電して、室温から 1100°K までの log  $V/I-1/T$  特性を測定した。測定はケースレーエクトロメーター、DC パルポル、定電流源を使用した。この結果を Fig. 4 に示す。こ

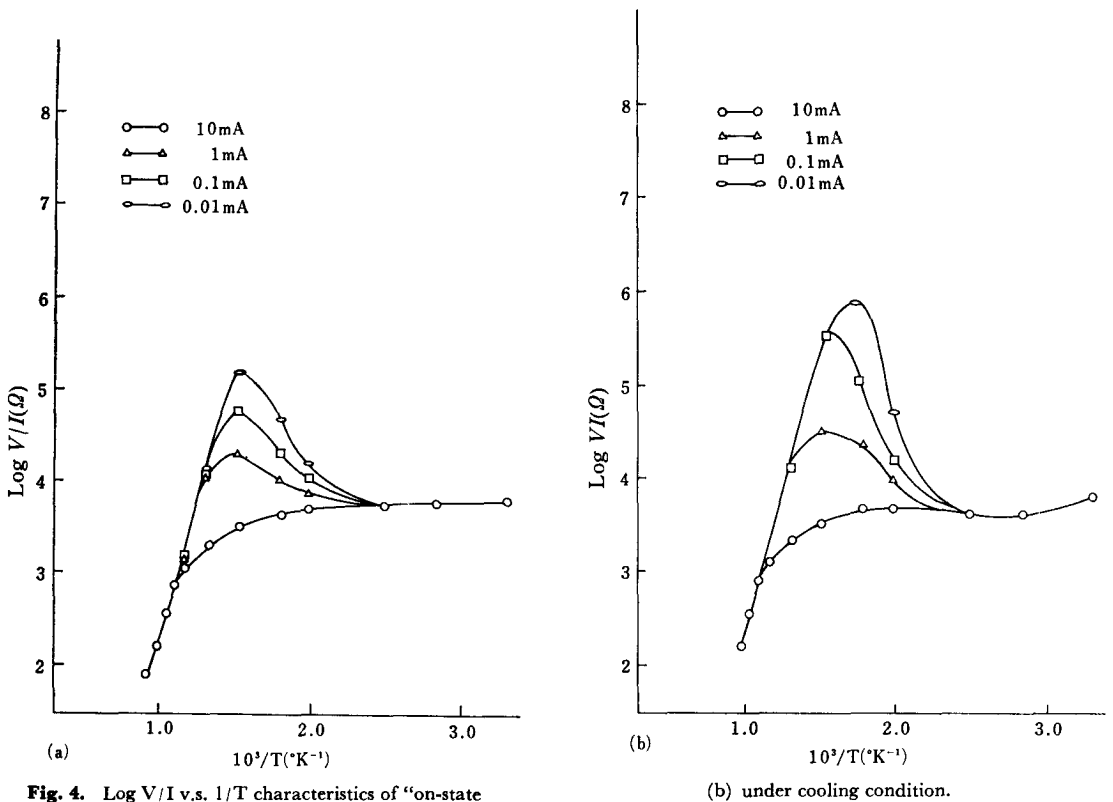


Fig. 4.  $\log V/I$  v.s.  $1/T$  characteristics of "on-state memory". Measurements were proceeded at every temperature with current increased gradually (a) under heating condition,

(b) under cooling condition.

ここでは、室温から段階的に昇温し各測定温度毎に微小電流から電流を徐々に増して、各電流値毎に見掛抵抗  $V/I$  を測定した。以上の実験でオーミックな on 状態メモリーは、温度を上げると  $500^\circ\text{K}$  付近から上の温度でノンオーミックとなり低電流では見掛抵抗が増加する。測定電流が少ない程、温度上昇に対する抵抗の増加割合が大きい。 $1100^\circ\text{K}$  からの温度下降時には上昇の場合の曲線と良く似た曲線を辿って初めの特性にもどる。次に測定電流の上限を押えて同じ実験を行うと Fig.5 のようになる。この場合温度下降時には高抵抗になり完全に温度による履歴を示している。温度上昇、下降のサイクルによる見掛抵抗の履歴はそのサイクルの最高温度に依存し、 $500^\circ\text{K}$  付近以下の温度サイクルでは履歴は見られないことがわかった。またこれらの実験で温度上昇、下降の速度については  $800\sim 3000^\circ\text{C/hr}$  の範囲では特性は変わらず、得られたデータの再現性は良い<sup>3)</sup>。on 状態メモリーの室温付近での電導の見掛上の活性化エネルギーは、 $0.02\text{eV}$ 、高温では、off 状態と同じで  $1.17\text{eV}$  となっている。尚、温度上昇、下降サイクルの上限温度を  $500^\circ\text{K}$

以上で比較的低めに押えると、中間的な抵抗がメモリーされるが、この場合は抵抗値が大きくなる程見掛上の活性化エネルギーが増加し、約  $0.7\text{eV}$  位までになる場合がある。

#### 4-3 on 状態メモリーの $\log R-1/T$ 特性 (低温)

オーミックな特性を確認しながら on 状態メモリーの  $\log R-1/T$  特性を、液体窒素温度からとると Fig. 6 の特性が得られた。測定は温度上昇過程で行ったものである。低温では活性化エネルギーは約  $0.02\text{eV}$  で、約  $500\sim 120^\circ\text{K}$  の間で抵抗の急変が観察された。この特性では抵抗の急変が見られるのが特徴であり、それは特にフォーミング直後の on 状態メモリーに良く観察され、何回もスイッチングを繰り返した試料では急変の変化の度合は少なくなり、on 状態メモリーの抵抗がいく分高めの場合には観察されないことが多い。

#### 4-4 メモリーの保存と雰囲気ガス依存性について

完全な on 状態及び off 状態のメモリーは、室温では外部雰囲気ガス、湿度の影響を受けることなく長期間 (2年以上) 保持される。この場合電極間をショートして保存しても全く無関係であった。一方 on と off の中間状態のメモリーは、室温でも測定毎に値が変わる場合

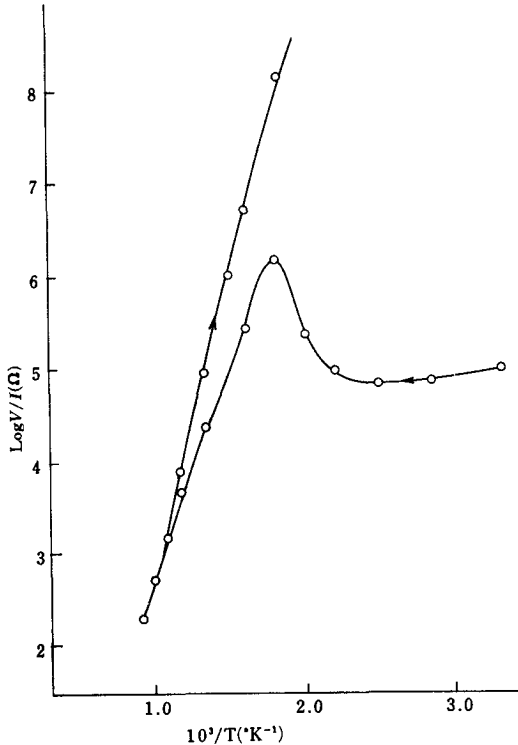


Fig. 5.  $\log V/I$  v.s.  $1/T$  characteristics of "on-state memory". Under heating and cooling conditions with small current of 0.01 mA.

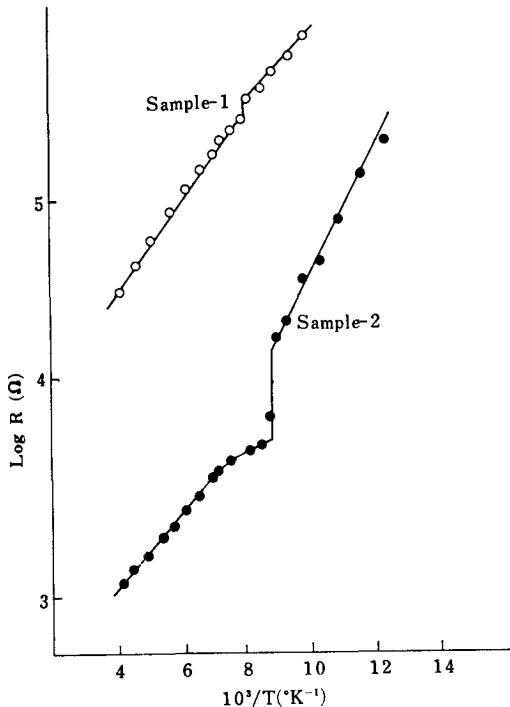


Fig. 6.  $\log R$  v.s.  $1/T$  characteristics of ohmic "on-state memory" (low temperature).

がある。これに対して高温の場合については、on 状態のメモリーは抵抗の増加を来し、最終的には off 状態となる。空気中での熱処理による室温での抵抗増加は、500°K 以上の熱処理から顕著となり、900°K、15分間の熱処理では完全に off 状態に変わる。同じ熱処理を窒素中で行うと on 状態メモリーの抵抗増加は 600°K から始まる場合と全く増加しない場合が出て来る。更に水素中での熱処理では抵抗増加は全く見られず、on 状態のままである。このような on 状態メモリーの熱処理による室温抵抗の変化は、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 1400°C 以上の温度で空気中熱処理後、室温まで急冷した試料と非常に良く似ており、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 焼結体では同じ実験での抵抗変化は見られない。この結果を Fig. 7 に示す<sup>3)</sup>。次に電流によるメモリー変化について調べると、その V-I 特性は Fig. 8 のようになった。空気中では、オーミックな特性を示す on 状態メモリーは、20~100mA の電流を流し、徐々に電流を減少させると中間状態のメモリーを経て off 状態に変化する。また、上記の電流を急断すると on 状態のままである。窒素中では、電流による変化はしにくくなり、水素中では on 状態のまま変化しない。また、off 状態のメモリーの場合は試料の状態で決まる一定電圧  $V_{th}$  以上の電圧が加わると、on 状態に変化する。変化の仕方は中間状態のメモリーを経る場合と直接変化する場合がある。off から on への変化時間は直流の場合、電圧が高い程速く、周囲温度が高い程速くなる。不純物を添加した  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では 0.5ms~1s 近くまで分布している<sup>2)</sup>。on 状態のメモリーに大電流 (20~100mA) を通電する

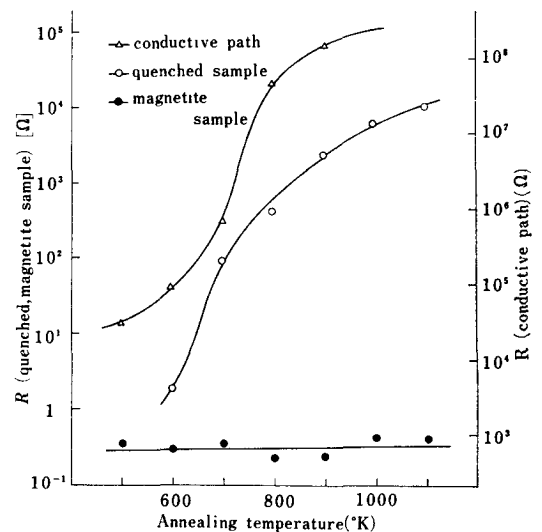


Fig. 7. Change of room temperature resistance of samples by heating and cooling cycle measurement as a function of annealing temperature.

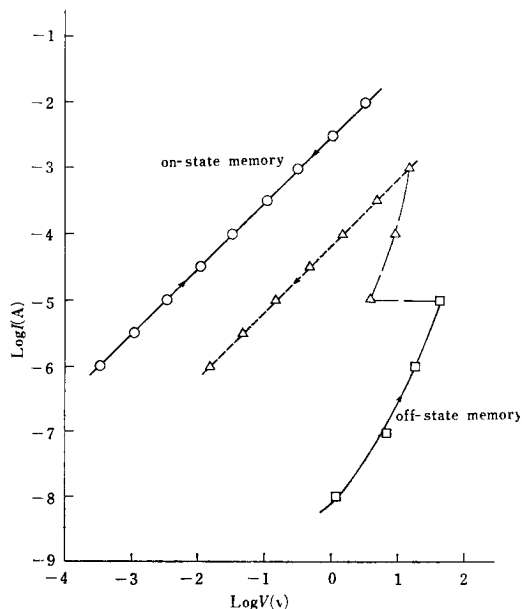


Fig. 8. DC I-V characteristics of memory states.

と導電路は光を発するが、この発光の位置は通電時間が長くなると、移動することがある。これによって導電路の位置がずれ、新しいメモリー状態を形成することになる。

#### 4-5 スイッチングの繰り返しと雰囲気依存性

導電路が大電流通電によって位置を変えることがわかったが、このような状態を繰り返せばスイッチングの安定性、再現性等に問題が生ずることは明らかである。ここでは導電路そのものの繰り返しスイッチングに対する寿命の問題を調べる実験を行った。一回毎のスイッチングにおける最大電流値をある値以下におさえる目的で、Fig. 9 の回路を設計し、最大電流 10mA として繰り返

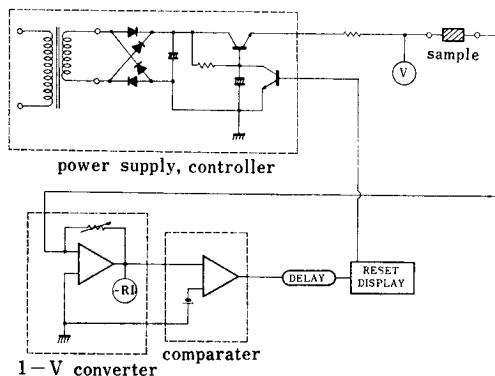


Fig. 9. Block-diagram of current limiter.

しスイッチングを行った。実験に用いた試料は、 $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  に  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$  をそれぞれ、16, 2, 2mol% 添加したものである。 $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  のみの試料については、最大電流を 1mA 以下にすることによって、相当回数の繰り返しスイッチングが可能であるが現在までのところ、あまり安定した特性は得られていない。Photo 2 は繰り返しスイッチング実験における 1 回の V-I 波形である。試料は添加物を加えたもので、空气中、室温にて 10 万回以上の安定なスイッチングサイクルが確認された。同種の試料について、各スイッチングサイクルの  $V_{th}$  を測定すると空气中では一般に、 $V_{th}$  の大きさが周期的に変動する。これを室素中で行うと、 $V_{th}$  の変動は起こらず一定になることが多い。6 秒毎に 1 回スイッチングをさせて、 $V_{th}$  の雰囲気依存性を調べた結果を Fig. 10 に示す。次に導電路の見掛け抵抗値と  $V_{th}$  の相関をとると Fig 11 の

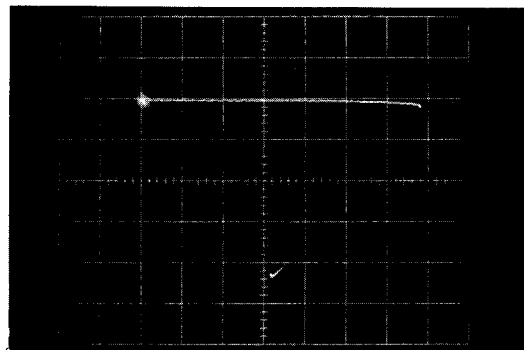


Photo 2. Switching characteristic at supplying RC charging voltage.  
Horizontal scale: 20V/Div.  
Vertical scale: 2mA/Div.

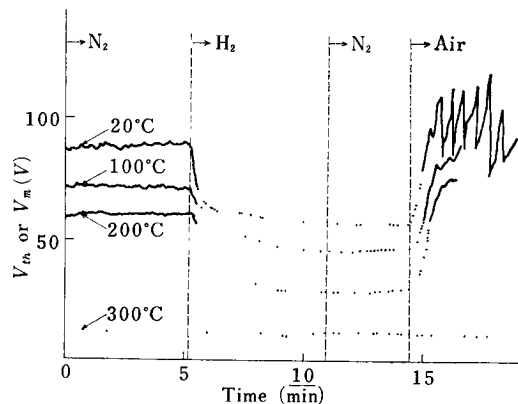


Fig. 10. Change of  $V_{th}$  with the ambient gas cycle at various temperatures. Solid lines show  $V_{th}$  and dotted lines show apparent resistance (measuring current is 10 mA).

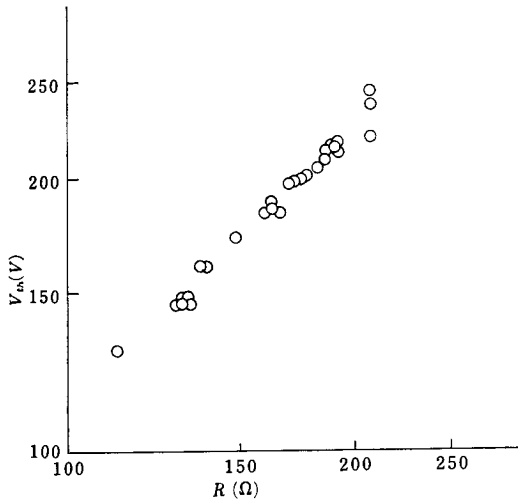


Fig. 11. Typical correlation between  $V_{th}$  and resistance (at 1 mA) measured before each switching. (mixed sample)

様になった。これから明らかに導電路の見掛け抵抗と  $V_{th}$  の変動が一次的な対応をすることがわかる。ここでは、 $V_{th}$  の変動は繰り返しスイッチング毎の導電路抵抗の増減である点に注目できる。

## 5. 考 察

### 5-1 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の導電特性

$\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> セラミックスの導電特性については、多くの報告がある。スイッチング素子の導電路は、母体に比べて外観及び抵抗値が明らかに異なっているため、導電路に見られる様な低抵抗化が  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> について起こる理由を検討する。Fig. 12 は  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の  $\log R$ - $1/T$  特性である。本実験に用いられた  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> セラミックスの特性は Morin<sup>17)</sup>, Gardner<sup>18)</sup> 等やその他多くの報告に見られる  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の特性と一致している。室温から 1100°K まで特性は直線的であり、活性化エネルギーは 1.17eV である。この特性は再現性良く、温度上昇、下降によってヒステリシスを示さない。スイッチング素子の室温付近での  $\log R$ - $1/T$  特性の傾きは、0.02eV と驚くほど小さく、明らかに母体の  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> とは特性を異にしている。一方 Gardner 等<sup>19)</sup> は、非常に純度の高い  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> については、1000°C 以上での化学量論組成からの逸脱（酸素欠陥）が、熱処理温度や急冷の仕方によって決まる凍結の割合によって 1000°C 以下の抵抗を変化させることを確かめている。その結果室温付近の導電の活性化エネルギーは 0.1~0.7eV の値となり、冷却過程での結晶粒界の酸化が進む（冷却速度が比較的遅い）場合には、

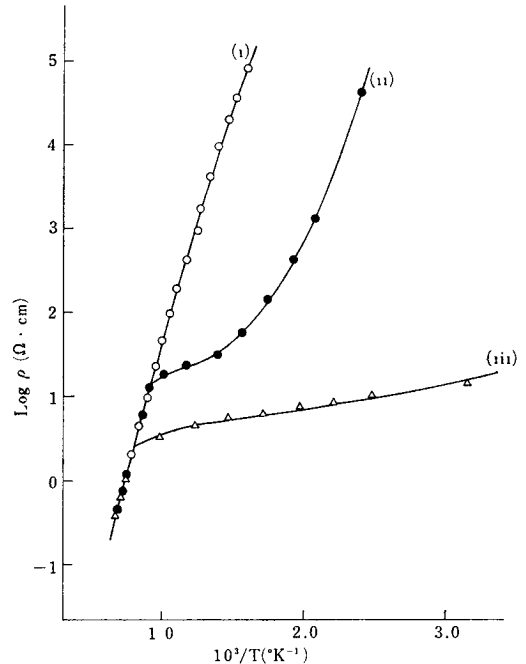


Fig. 12.  $\log \rho$  v.s.  $1/T$  characteristics of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples. (i) sintered at 1150°C, 2 hr. in air (used in this study) (ii) sintered at 1300°C in O<sub>2</sub>, and cooled to 900°C in about 30 min. (iii) quenched after 5 hr. at 1300°C. (ii, iii: Gardner)

0.7eV までになり粒界酸化が起こらなければ 0.1eV となる。Fig. 12 には Gardner 等の結果の一部が示されている。このような抵抗の変化は、純度の非常に高い  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> にかぎって現われ、更に粒界酸化は 720°K 以下では起こらないことが確かめられている。さて、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> スwitching 素子の場合には導電路のフォーミング前後の見掛け上の抵抗変化は、比抵抗に換算すると12桁程度の変化となり、Gardner 等の急冷試料の抵抗変化より大幅に大きいことがわかる。筆者の使用した  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> については、純度 3N 程度のため Gardner 等と同じ温度範囲での急冷実験では、抵抗変化はほとんど見られない。以上の事実を考えると、Fig. 4 における室温付近での on 状態メモリーの活性化エネルギーが異常な程小さいことも、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の特性としては起こり得ないが、微小電流測定による冷却時の高抵抗化 (Fig. 5) は Gardner 等の調べた粒界酸化と近いように思われる。

次に抵抗の雰囲気酸素分圧に対する依存性については、Bevan 等<sup>21)</sup> の報告がある。 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の抵抗は 680°K の温度ですでに外部の酸素分圧の変化に対応して変わり、しかもその変化は可逆的で再現性も得られている。この



ような低温では固体内の自己拡散は起こり得ないので表面拡散のみを含む反応過程であるとしている。スピネルを含むいくつかの金属氧化物に対しての同様な測定結果から、用いる試料の熔融温度を  $T_m$ °K ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  では 1843°K) とすれば、固体の導電特性を決める三つの温度範囲が存在することがわかった。i)  $0.5T_m$  以上この温度では格子拡散が起こり得るため、表面の欠陥は内部に達することが出来る。すなわち真の平衡がとれる温度 ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  では 923°K 以上)。ii)  $0.25T_m \sim 0.5T_m$ , 表面拡散過程のみ可能で、真の平衡は得られないが、固体の表面だけは気体の雰囲気気に敏感で可逆的な作用が起こる。(461°K~922°K, iii)  $0.25T_m$  以下, 表面も平衡となれず前歴が凍結される。(460°K 以下) この Bevan の結果と  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  での導電率についての結果と比べると, on 状態のメモリーが 500°K 付近から上の温度で変化しはじめ, しかも雰囲気気に敏感であるという Fig. 4, 5, 7 の結果は上記 ii) の温度範囲にあてはまり, メモリーの変化は  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  の表面反応過程で起こるものと考えられる。但しこの場合温度の上昇と共に抵抗が増加するのは酸素の吸着の活性化エネルギーを反映しているものと考えられる。更に Fig. 4, 5 における測定電流による見掛け抵抗の差については, ジュール発熱が酸素の吸脱着過程に影響を与える結果生ずるものと考えられる。次に Fig. 7 での熱処理による抵抗変化は,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  セラミックスで見られず,  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  を 1400°C 以上で熱処理後急冷した試料 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  にわずかな  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  を含む組成<sup>3)</sup>) では見られる。導電率と急冷試料が同じ振舞をしている。これは導電率や急冷試料ではその表面が熱的歪等で活性化されており, 更に亀裂, ポア等が存在すること<sup>3)</sup> から, 表面の効果が大きく抵抗に影響を及ぼし得ると考えられる。繰り返しスイッチングにおける  $V_{th}$  の変化 (Fig. 10) は, スwitching 時の最大電流がジュール発熱を起こし, 界面を  $0.25 \sim 0.5T_m$  の温度範囲まで温度上昇させた結果であると考えられる。

### 5-2 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ の導電特性

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  は 250°K~1700°K の広い温度範囲にわたって導電率が  $\sigma \approx 250 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  の値をもつ半導体<sup>21)</sup>で, 金属氧化物としては驚異的な高導電性を有している。結晶構造は  $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+})\text{O}_4$  の逆スピネル格子よりなり, 八面体位置の  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  の間の電子のホッピングが高導電性の原因である。八面体位置の  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  の配列の規則性は, 119.4°K 以下で保たれ, 以上ではくずれる。この規則-不規則転移によって 119°K 付近で約 2 桁の抵抗急変が見られる<sup>22)23)</sup>。この抵抗急変は  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の Verwey transition として有名である。著者の  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  スwitching 素子の導電率が, on 状態メモリーにおいて

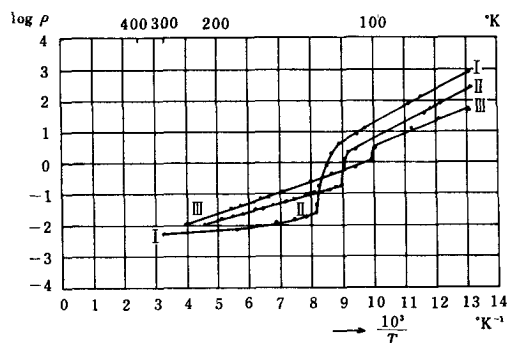


Fig. 13.  $\log \rho$  of sintered bars of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (I) and of the same oxide samples with varying but small amount of iron deficit or lacking iron atoms in the lattice (II:  $\text{Fe}_3\text{O}_3/\text{FeO} \approx 1.049$ , III: 1.070), as a function of temperature (°K).

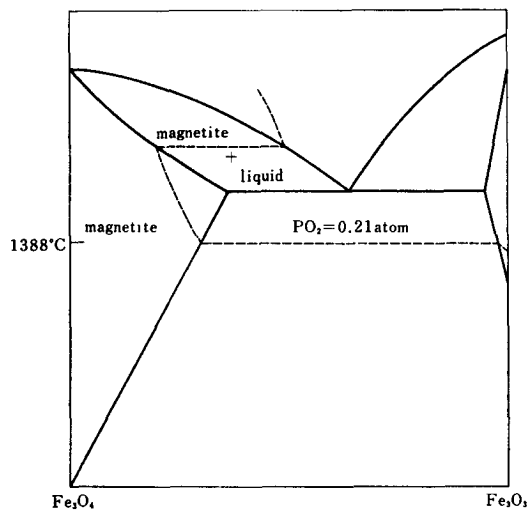


Fig. 14.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_3\text{O}_4$  phase diagram.

120°K での抵抗急変を示すことは導電率が  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  により形成されたことを示している。Fig. 13 には Verwey のデータ<sup>24)</sup>を示す。導電率の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  は比較的欠陥の少ない状態であることが考えられる。更に Fig. 4 に見られる室温付近での抵抗が, 非常に低い温度依存性を示すことも,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の特性と一致している。

### 5-3 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の状態図

Fe-O 系の状態図は, Darken 等<sup>25)</sup>によって求められているが, この一部を Fig. 14 に示す。図中の破線は空气中 ( $P_{\text{O}_2} = 0.21\text{atm}$ ) での反応経路を表わしている。 $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  セラミックスのフォーミングは空气中で完了させる事が出来  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の導電率を折出することが明らかとなった。この場合, 加熱時間すなわちフォーミング時

間の短かさから考えて、必ずしも平衡状態になるとは考えられないが、状態図の上から考えるとフォーミングは母体が局部的に 1388°C の分解温度<sup>26)</sup>以上の高温になったための帰結であろう。また状態図中の破線の反応径路から、FeO, Fe 等、より低次の酸化物、金属は考察から除外できる。更に X 線回折で導電路表面は  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であることから、 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> も同様に除外できる<sup>27)</sup>。

## 6. 結 論

$\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> メモリースwitching素子の導電路は、母体の  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> がフォーミング過程で局部的に加熱され、高温での熱分解が起こり、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 相の析出によって形成される。形成された導電路は外部の酸素分圧によって抵抗値が変化するが、この変化は表面効果（主として酸素の化学的吸脱着）が支配するものである。導電路には必ず亀裂が存在し、この部分での Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の接触面が反応表面であると考えられる。このような接触部分が直列的に存在する構造がメモリースwitchingの起因であると考えられる。オン状態メモリーは Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の低抵抗に対応し、オフ状態メモリーは Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 界面上の酸化皮膜の高抵抗に対応する。メモリー状態の可逆的变化は、switching前後の通電条件による温度上昇、下降によって実現される。

## 謝 辞

本研究の遂行にあたり終始御指導いただいた早稲田大学三田洋二教授、また多くの助言と励ましをいただいた伊集院八郎博士に深謝いたします。また、本研究におい

て共に実験し、熱心に御協力いただいた早稲田大学及び国士舘大学の研究生諸氏、また実験の他本稿執筆についても御協力いただいた早稲田大学大学院高橋宏明氏に謝意を表します。

## References

- 1) 一ノ瀬他：電子材料2月号50 (1977)
- 2) 宮本他：粉体および粉末冶金 **21**, 205 (1974)
- 3) 宮本他：粉体および粉末冶金 **23**, 235 (1976)
- 4) 宮本他：電子通信学会技報 CMP 76-134 (1977)
- 5) H. Fritzsche: IBM J. Res. Dev. **13**, 515 (1969)
- 6) B. K. Ridley: Proc. Phys. Soc. **82**, 954 (1963)
- 7) J. F. Gibbons, et al: Sol. S t. Elec. **7**, 785 (1964)
- 8) E. L. Cook: J. Appl. Phys. **41**, 551 (1970)
- 9) D. C. Bullock, et al: Appl. Phys. **17**, 199 (1970)
- 10) D. C. Bullock, et al: U.S. Pat. No. 3, 714, 633 (1970)
- 11) A. D. Pearson, et al: Appl. Phys. Lett. **14**, 280 (1969)
- 12) C. W. Wilmsen, et al: J. Appl. Phys. **45**, 1942 (1974)
- 13) M. J. Zarabi, et al: J. Appl. Phys. **45**, 775 (1974)
- 14) S. F. Lo: Proc. IEEE 609-10 (1964)
- 15) 五十嵐他：粉体および粉末冶金 **22**, 71 (1975)
- 16) 今井他：粉末冶金協会昭和51年度秋期大会講演概要集 138
- 17) F. J. Morin: Phys. Rev. **83**, 1005 (1951)
- 18) R. F. G. Gardner, et al: J. Phys. Chem. Sol. **124**, 1175 (1963)
- 19) R. F. G. Gardner, et al: J. Phys. Chem. Sol. **124**, 1183 (1963)
- 20) D. J. M. Bevan, et al: J. Soc. 1729 (1948)
- 21) P. A. Miles, et al: Rev. Mod. Phys. **29**, 279 (1957)
- 22) J. M. Lavine: Phys. Rev. **114**, (2), 482 (1959)
- 23) D. Adler Rev. Mod. Phys **40**, (4), 714 (1968)
- 24) E. J. W. Verwey, et al: Physica. **8**, 979 (1941)
- 25) L. S. Darken, et al: J. Am. Chem. Soc. **68**, 798 (1946)
- 26) R. G. Richards, et al: Trans. Brit. Cer. Soc. **53**, 422 (1954)
- 27) U. Colo.sibo, et al: Nature **202**, 175 (1964)